

POWERED BY **Dialog****Metal complex azo pigments - from triarylamino pyrimidines as coupling components****Patent Assignee: CIBA GEIGY AG****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 2611826	A	19760930				197641	B
GB 1483271	A	19770817				197733	

Priority Applications (Number Kind Date): GB 7512062 A (19750322)**Abstract:**

DE 2611826 A

Metal complex azo pigments f formula: (in which A is an opt. substd. aryl or heterocyclic gp., R1 is opt. substd. aryl; X is O, S or CO; p is 1 or 2; when p is 1, C is H and when p is 2, C is a direct bond, r an alkylene, arylene or aralkylene gp. joining 2 gps. A; M is a metal of the first transition gp.) are used for colouring plastics, resins, rubbers, paints, printing inks, etc. (I) have excellent fastness, esp. to light, overpainting, weather and migration, with good heat resistance and very high colour strength.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1641751

BEST AVAILABLE COPY

⑤1

Int. Cl. 2:

C 09 B 45/04

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 11 826 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 11 826

②1

Aktenzeichen: P 26 11 826.3

②2

Anmeldetag: 19. 3. 76

④3

Offenlegungstag: 30. 9. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

22. 3. 75 Großbritannien 12062-75

⑤4

Bezeichnung: Pigmentkomplexe und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑦1

Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑦4

Vertreter: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder: McCrae, James McGeachie, Dr., Stewarton;
Bridge, Christopher James, Dalry, Ayrshire,
Schottland (Großbritannien)

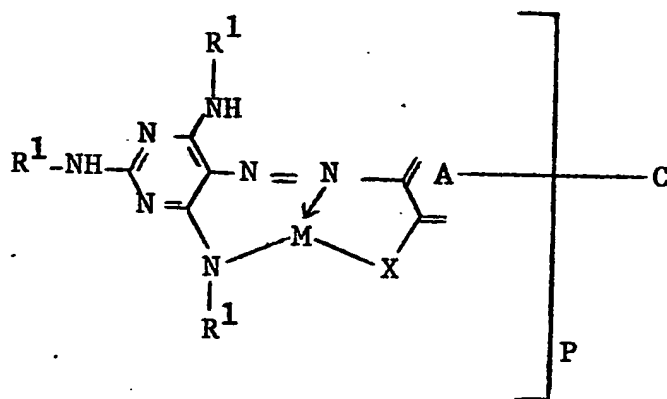
DT 26 11 826 A 1

Case 3-9836/MA 1608 =
DEUTSCHLAND

Pigmentkomplexe und Verfahren zu
ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmente und insbesondere neue Metallkomplexazopigmente und Verfahren zur Herstellung derselben.

Erfindungsgemäss wird ein Metallkomplexpigment der Formel



2611826

umfasst, worin

A einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder heterocyclischen Rest,

R^1 einen gegebenenfalls substituierten Arylrest,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Carboxygruppe,

p die Zahlen 1 oder 2,

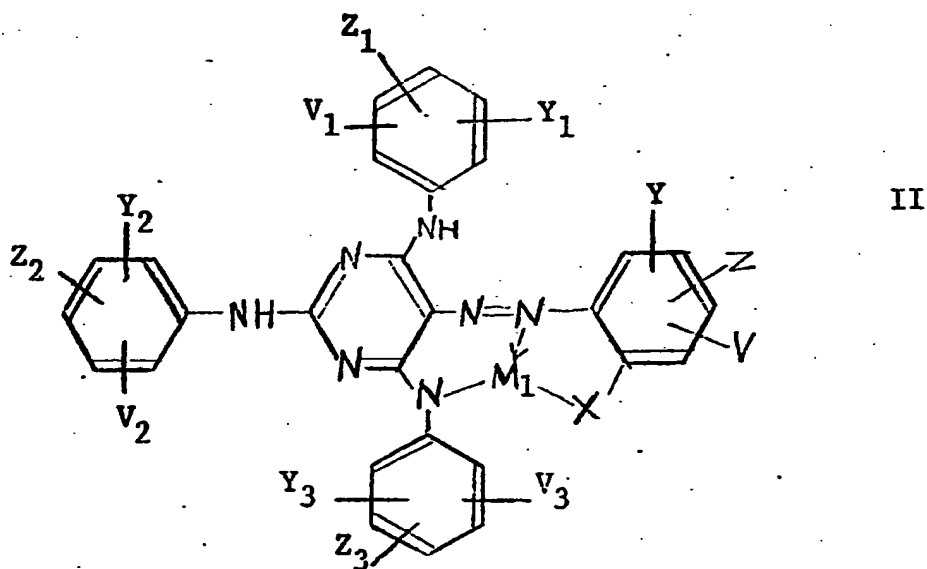
wenn $p=1$, C ein am Rest A gebundenes Wasserstoffatom und

wenn $p=2$, C entweder eine direkte Bindung oder einen

Alkylen-, Arylen- oder Aralkylen-Rest, die zwei Reste A miteinander verbinden und

M ein Metall aus der ersten Reihe der Uebergangselemente bedeuten.

Eine bevorzugte Gruppe von Metallkomplexen gemäss der Formel I hat die Formel



609840/1027

2611826

worin

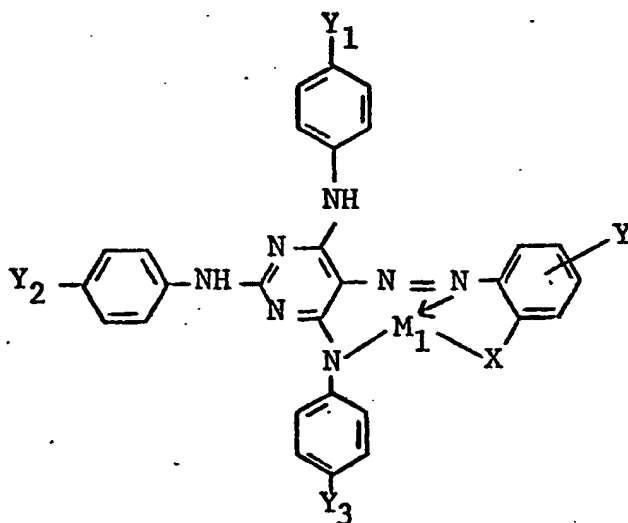
X die vorstehende Bedeutung hat,

M₁ Cu oder Ni darstellt,

Y, Y₁, Y₂ und Y₃ jeweils ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Nitro- oder Trifluormethyl-, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine gegebenenfalls mit einem Chloratom, einer Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Phenyl- oder Phenoxygruppe eine Carbamoyl- oder eine Alkylcarbamoylgruppe mit 2-5 Kohlenstoffatomen,

V, V₁, V₂, V₃, Z, Z₁, Z₂ und Z₃ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Metallkomplexe der Formel



III

worin

X, M₁, Y, Y₁, Y₂ und Y₃ die vorstehende Bedeutung haben und Y₁, Y₂, Y₃ gleich sind.

Wenn A und/oder R¹ einen Arylrest darstellen, enthält letzterer vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatome und kann aus einem aromatischen Ring oder zwei oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen bestehen. Der Arylrest kann unsubstituiert sein oder mit einer oder mehreren Gruppen, die der Komplexverbindung der Formel I keine Wasserlöslichkeit verleihen, substituiert sein, z.B. mit Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyalkyl- oder Alkylcarbamoyl-, Arylamid- oder Alkylamid-, Nitrogruppen oder Halogenatomen. Bevorzugte Beispiele für die Arylreste A und/oder R¹ sind Naphthyl- und insbesondere Phenyl-Reste.

Wenn A einen heterocyclischen Rest darstellt, kann dieser entweder unsubstituiert oder durch eine oder mehrere der vorstehend genannten, nicht-wasserlöslichmachenden Gruppen substituiert sein. Bevorzugte heterocyclische Reste A sind 4-Methylcumarin, Cumarin, Benzimidazolon und insbesondere 4-Methyl-2-chinolon.

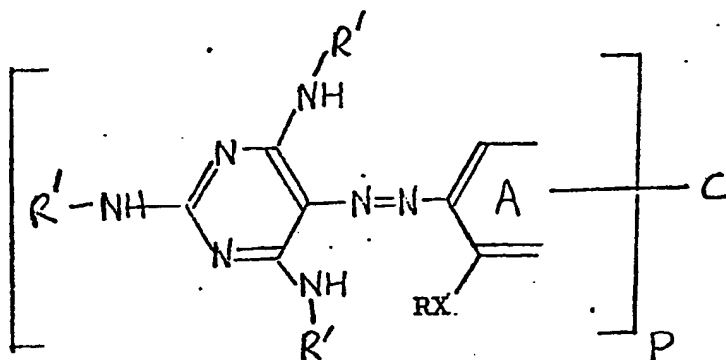
Vorzugsweise ist p=1 und C ein am Rest A gebundenes Wasserstoffatom.

2611826

Wenn jedoch $p=2$ ist, kann C entweder eine direkte Bindung, die zwei Reste A, z.B. Phenylen- oder Biphenylen-Reste, miteinander verbindet sein, oder einen Alkylen-, Arylen- oder Aralkylen-Rest, der zwei Reste A miteinander verbindet.

M ist ein Metall der ersten Reihe der Uebergangselemente, nämlich Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni oder Cu, vorzugsweise aber Ni oder Cu.

Die vorliegende Erfindung schafft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel



metallisiert, worin

R^1 , A, X, C und p die vorstehende Bedeutung haben und R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

2611826

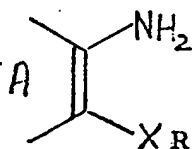
Die Metallisierung der Verbindung IV kann direkt im Reaktionsmedium, das zur Herstellung der Verbindung IV verwendet wurde, durchgeführt werden. Alternativ kann die Verbindung der Formel IV aus ihrer rohen Reaktionsmischung abgetrennt, von Verunreinigungen freigewaschen und vor der Metallisierung in einem Lösungsmittel suspendiert werden, das mit jeglichem zur Herstellung der Verbindung IV verwendeten Lösungsmittel identisch oder verschieden sein kann.

Die Metallisierung kann unter Verwendung einer Lösung oder Suspension jeglichen geeigneten Salzes oder Komplexes des Metalls M erfolgen. Wenn z.B. die Metallisierung ein Kupferungsverfahren ist, kann eine Suspension eines Kupfersalzes in einem organischen Lösungsmittel oder eine wässrige Lösung eines Kupfersalzes, wie Kupferacetat, Cuprammoniumsulfat oder Natrium-cuprotartrat, verwendet werden. Wenn die Metallisierung unter Verwendung von Nickel durchgeführt wird, ist es zweckmässig, eine Lösung von Nickelacetat-tetrahydrat in Methylcellosolve zu verwenden.

Viele der Verbindungen der Formel IV sind per se neue Verbindungen, sie können aber nach per se bekannten Verfahren erhalten werden.

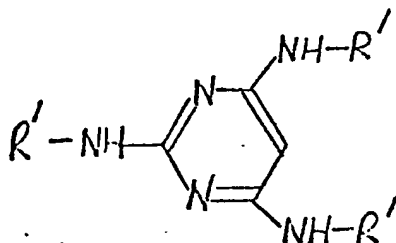
Die Verbindungen der Formel IV können z.B. dadurch hergestellt werden, dass man die Diazoverbindung eines Amins der Formel

609840/1027



V

mit einer Verbindung der Formel



VI

kuppelt, worin A, X und R¹ die vorstehende Bedeutung haben.

Die Umsetzung wird vorteilhaft durch Auflösen der Kupplungskomponente in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid oder in einer Mischung von Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylformamid/Eisessig, und anschliessender Zugabe der Diazoniumlösung des Amins der Formel V durchgeführt.

Die Ausgangsmaterialien der Formel V sind per se bekannt.

Geeignete Kupplungskomponenten der Formel VI können beispielsweise durch Umsetzung von 2,4,6-Trichlorpyrimidin mit folgenden Aminen erhalten werden:

2611826

Anilin

2-, 3- oder 4-Chloranilin
3,4-Dichloranilin
2,3-Dichloranilin
2,4-Dichloranilin
2,5-Dichloranilin
2,6-Dichloranilin
2,4,5-Trichloranilin
2,4,6-Trichloranilin
2-,3- oder 4-Bromanilin
2,4-Dibromanilin
2,5-Dibromanilin
2-, 3- oder 4-Methylanilin
3,4-Dimethylanilin
2,3-Dimethylanilin
2,4-Dimethylanilin
2,5-Dimethylanilin
2,6-Dimethylanilin
2,4,6-Trimethylanilin
2-Methyl-5-chloranilin
2-Methyl-4-chloranilin
2-Methyl-3-chloranilin
2,4-Dimethyl-5-chloranilin
2,6-Dimethyl-4-chloranilin
2-Chlor-5-Trifluormethylanilin
2-, 3- oder 4-Nitranilin

2611826

4-Chlor-2-nitranilin
2-Chlor-4-nitranilin
4-Methyl-3-nitranilin
2-Methyl-5-nitranilin
2-Methyl-4-nitranilin
2- oder 4-Methoxyanilin
2- oder 4-Aethoxyanilin
3-Chlor-4-methoxyanilin
2-Methoxy-5-nitranilin
2-Methoxy-5-chloranilin
2-Methoxy-5-trifluormethylanilin
2-Nitro-4-aethoxyanilin
2-Methoxy-4-chlor-5-methylanilin
3-Amino-4-methoxy-benzoesäureamid
3-Amino-4-methoxy-benzoesäureäthylamid
2-Amino-4-phenylanilin
5-Chloro-2-phenoxyanilin
5-Chloro-2-(4'-chlor)-phenoxyanilin
5-Chloro-2-(4'-methyl)-phenoxyanilin.

Bevorzugte Kupplungskomponenten der Formel VI sind:

2,4,6-Trianilinpyrimidin
2,4,6-Tris-(4-methylanilin)-pyrimidin
2,4,6-Tris-(4-chloranilin)-pyrimidin
2,4,6-Tris-(4-methoxyanilin)-pyrimidin

2611826

2,4,6-Tris-(4-nitranilin)-pyrimidin

2,4,6-Tris-(o-anisidin)-pyrimidin

2,4,6-Tris-(4-carboxyamidanilin)-pyrimidin.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäss verwendbare Amine der Formel V umfassen:

Anthranilsäure

o-Aminophenol

o-Anisidin

5-Methylanthranilsäure

Dianisidin

2-Methoxy-4-nitranilin

2-Methoxy-5-acetamidanolin

2,5-Diaethoxy-4-phenylamidanolin

2-Hydroxy-5-chloranolin

2-Methoxy-4-nitro-5-methylanilin

5-Acetamid-anthranilsäure

4-Methyl-6-methoxy-7-amino-2-quinolon.

Wenn die Amine mit einer Alkoxygruppe in 2-Stellung substituiert sind, ist während der Metallisierungsphase die Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels unerlässlich.

Auf Grund ihrer Unlöslichkeit im Reaktionsmedium können die Verbindungen der Formel I leicht aus der Reaktionsmischung durch Filtration isoliert werden.

2611826

Die Verbindungen der Formel I können als Pigmente direkt nach der Herstellung verwendet werden; d.h., nachdem sie aus den rohen Reaktionsflüssigkeiten abfiltriert und getrocknet wurden. Alternativ können sie zuerst unter Anwendung von bekannten Nass- oder Trockenkonditionierungstechniken, wie Vermahlen, entweder allein oder in Anwesenheit eines Wasserlöslichen Salzes oder eines anderen Mediums, welches anschliessend leicht, beispielsweise durch Waschen, entfernt werden kann, bearbeitet werden.

Dementsprechend wird durch die vorliegende Erfindung weiter ein Verfahren zum Färben organischer Materialien geschaffen, welches darin besteht, in das organische Material eine Verbindung der Formel I einzuarbeiten. Die vorliegende Erfindung umfasst auch das so gefärbte organische Material.

Der erfindungsgemäss verwendete Anteil der Verbindung I, um das organische Material zu färben, kann innerhalb weiteren Grenzen variieren, liegt jedoch normalerweise im Bereich von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu färbenden organischen Materials.

Organische Materialien, die erfindungsgemäss gefärbt werden können, umfassen hochmolekulares organisches Material, beispielsweise Celluloseäther und Celluloseester, wie Aethylcellulose, Acetylcellulose und Nitrocellulose, Polyamide, Polyurethane und Polyester, natürliche und synthetische

2611826

Harze, wie Aminoplaste, insbesondere Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehyd-Harze, Alkydharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polyäthylen und Polypropylen, Polystirol, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure-ester, Kautschuk, Casein, Silicone und Siliconharze, einzeln oder im Gemisch. Es spielt keine Rolle, ob diese hochmolekularen Verbindungen in Form von plastischen Massen oder Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Die Verbindungen der Formel I sind jedoch von besonderem Interesse zur Färbung von Lacken, Anstrichmitteln und Druckfarben.

Je nach der endgültigen Verwendung, kann es vorteilhaft sein, die Verbindungen der Formel I als Toner oder in Form eines Pigmentpräparats zu verwenden.

In der Regel sind die Verbindungen der Formel I durch ausgezeichnete Echtheitseigenschaften, insbesondere Licht-, Ueberlackier-, Wetter- und Migrationsechtheit, gute Hitzebeständigkeit und durch sehr hohe Farbstärke charakterisiert.

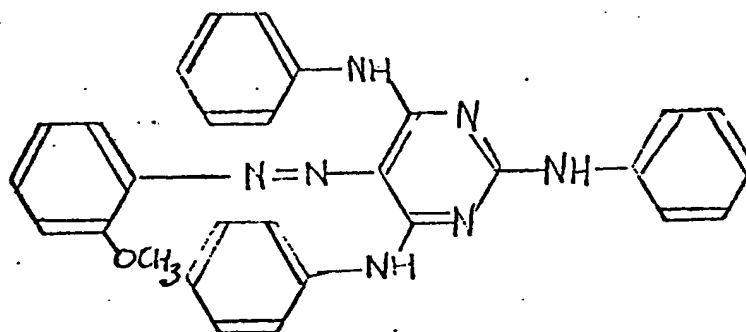
In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozentangaben auf das Gewicht.

609840/1027

Herstellung von Liganden

Beispielen 1-22

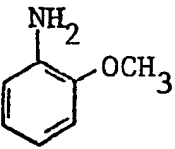
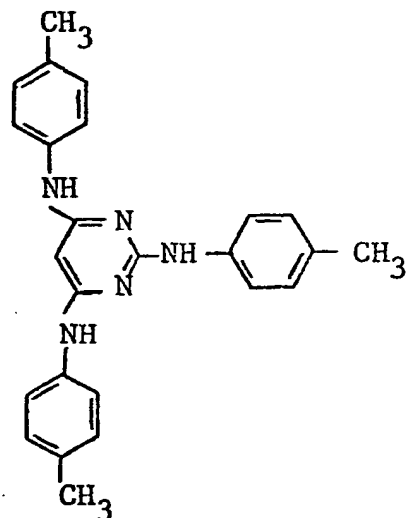
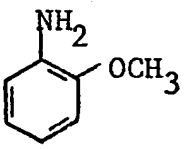
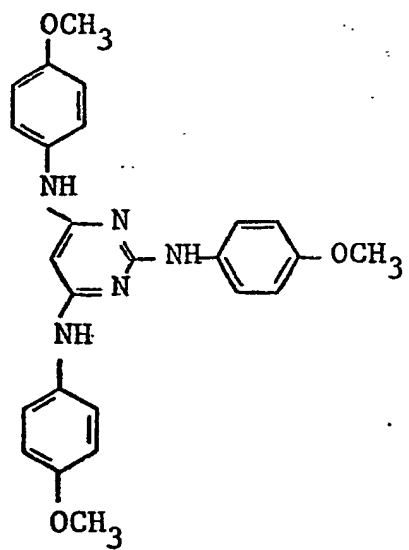
1. 3,7 Teile o-Anisidin suspendiert in 7,75 Teilen konzentrierter Salzsäure und 10 Teilen Wasser werden auf 0°C abgekühlt und dann auf einmal eine Lösung von 2,1 Teilen Natriumnitrit in 10 Teilen Wasser zugegeben. Man rührt während 3 Minuten weiter und erhält eine klare gelblich braune Lösung. Diese Diazoniumlösung wird innerhalb von 2 Minuten zu einer Lösung von 10,6 Teilen 2,4,6-Trisanilinpyrimidin in 250 Teilen Dimethylformamid zugegeben. Zu der so erhaltenen Suspension wird 20%ige wässrige Natronlauge zugegeben um den pH-Wert der Mischung auf 4 einzustellen. Die Suspension wird 2 Stunden gerührt. Danach wird die orangefarbene feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 50-60°C getrocknet. In dieser Weise erhält man 11,3 Teile (77,5% d.Th.) eines brillanten orangen Feststoffes der Formel



Analoge Azoverbindungen können in der gleichen Weise, durch Verwendung der in der nachstehenden Tabelle I aufgeführten Aminen und Kupplungskomponenten erhalten werden.

2611826

TABELLE I

Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
2			78.1
3			82.0

609840/1027

TABELLE I

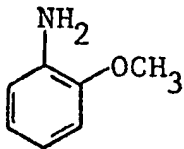
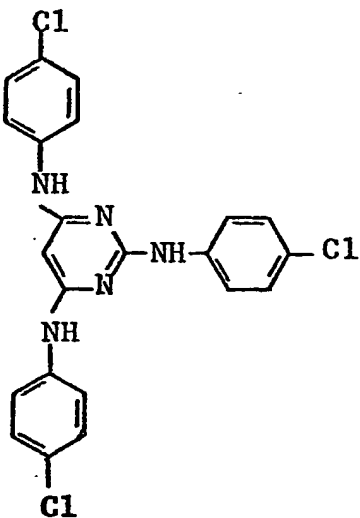
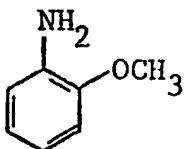
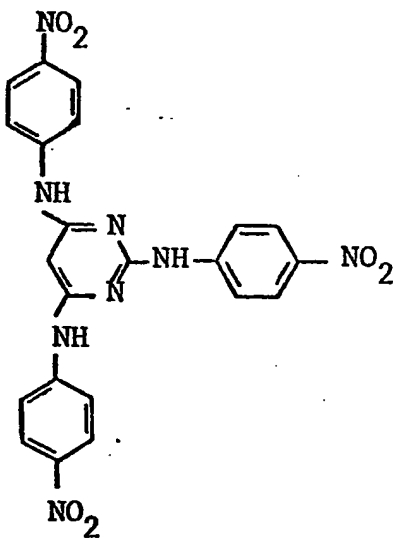
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
4			91.4
5			81.2

TABELLE I

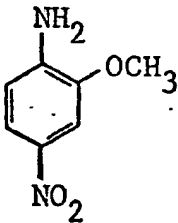
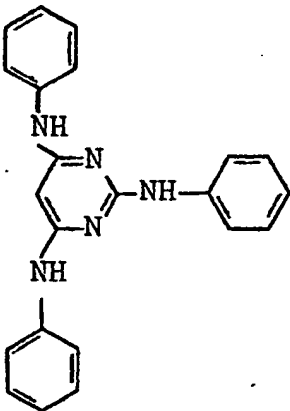
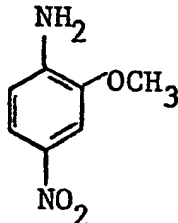
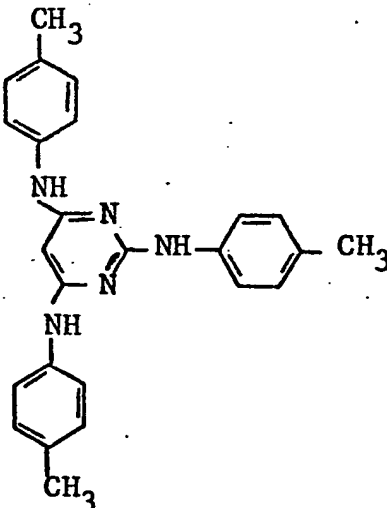
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
6			82.7
7			84.8

TABELLE I

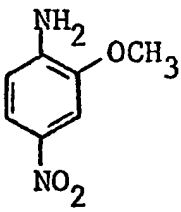
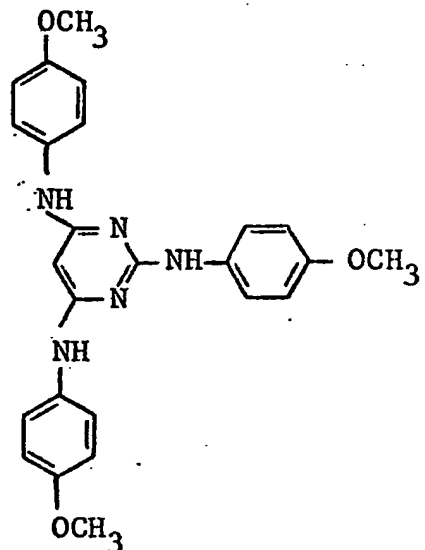
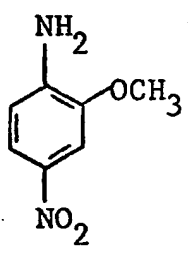
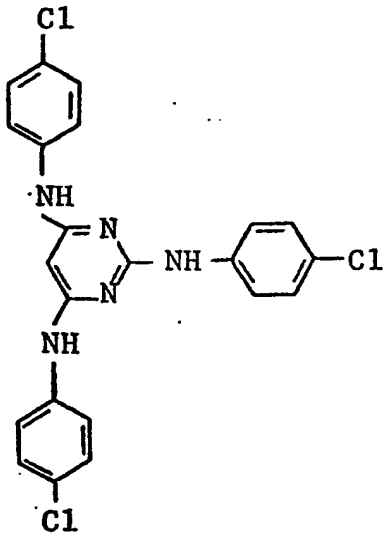
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
8			90.0
9			81.8

TABELLE I

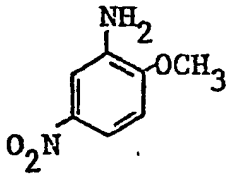
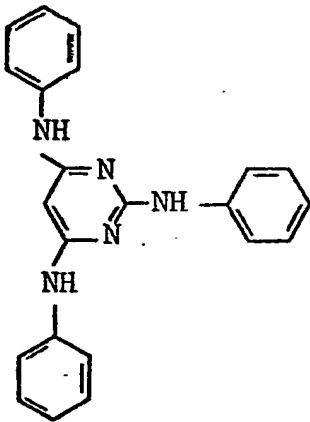
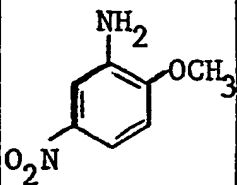
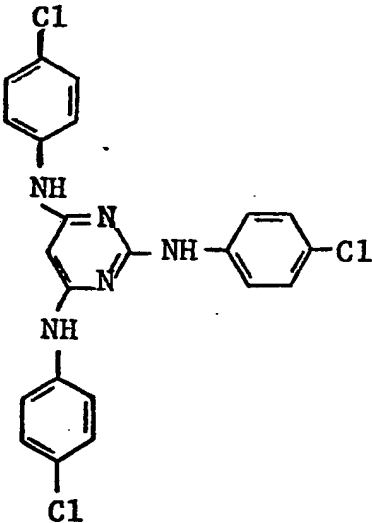
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
10			99.0
11			75.1

TABELLE I

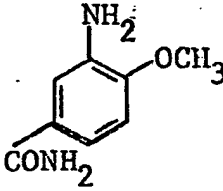
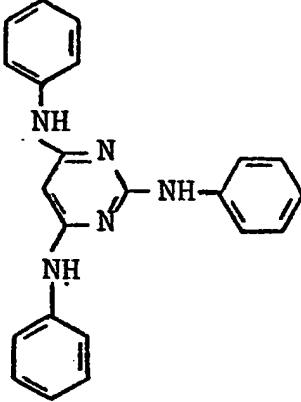
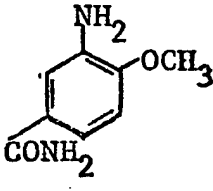
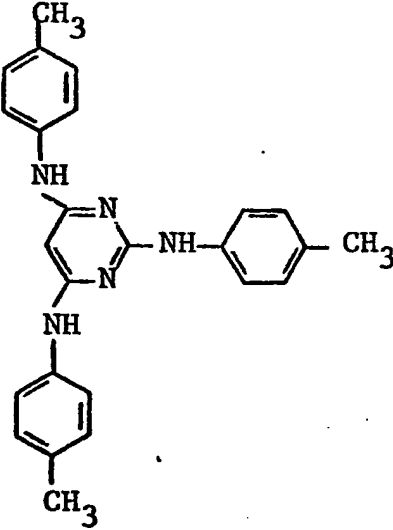
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
12			89.3
13			85.1

TABELLE I

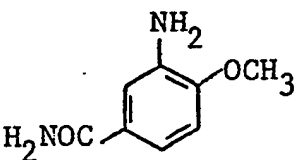
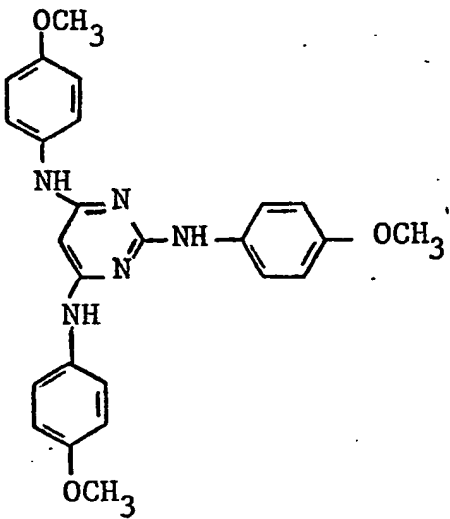
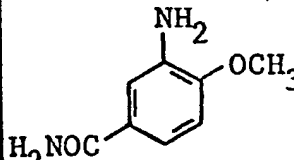
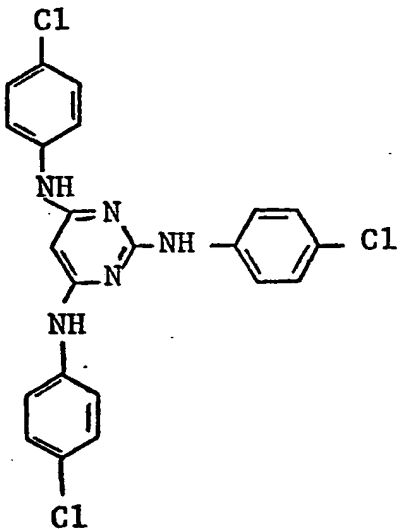
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
14			87.1
15			86.3

TABELLE I

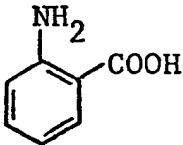
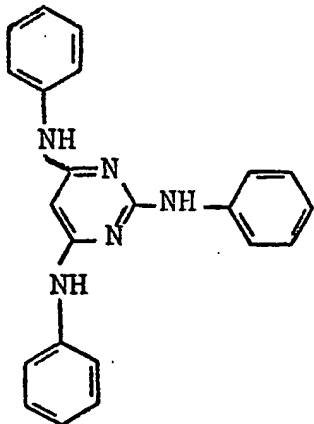
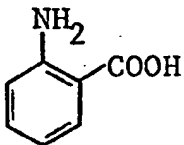
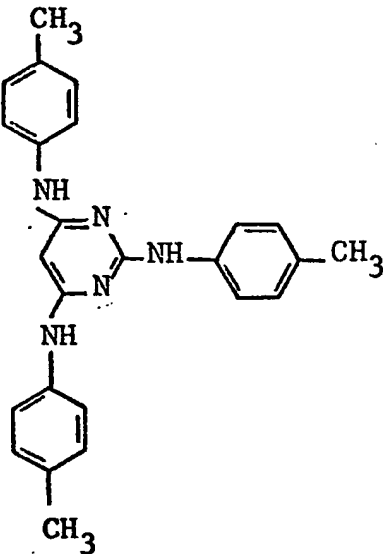
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
16			77.2
17			85.6

TABELLE I

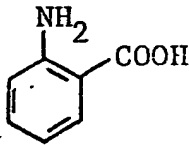
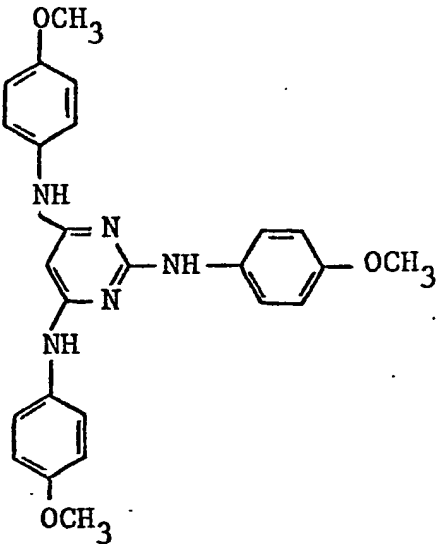
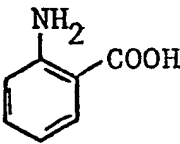
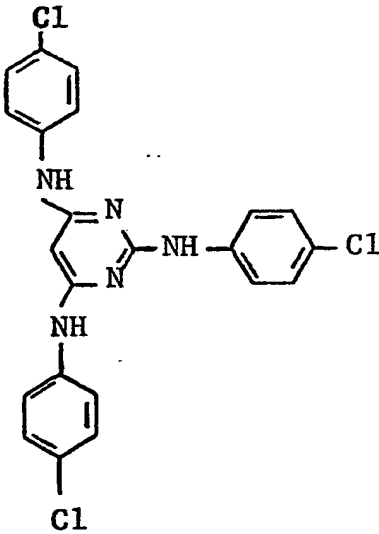
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
18			87.6
19			88.1

TABELLE I

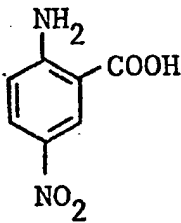
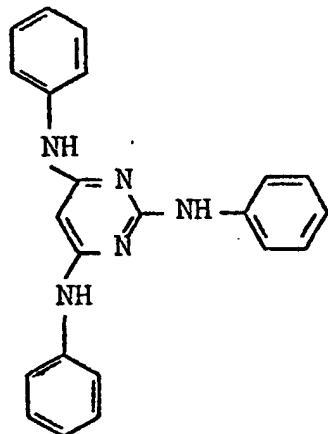
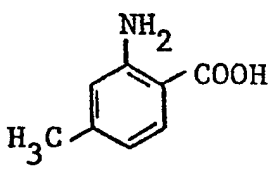
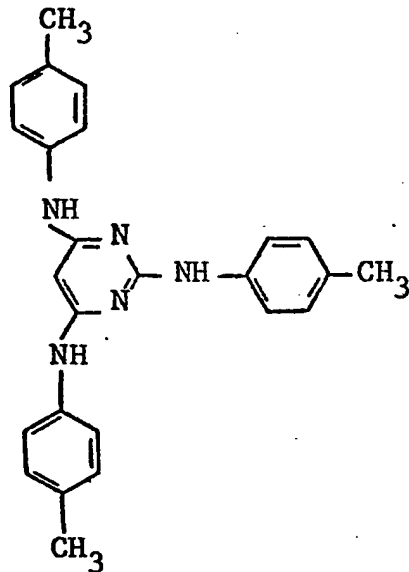
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
20			75.4
21			82.9

TABELLE I

2611826

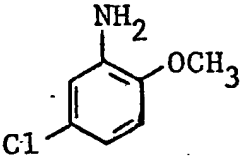
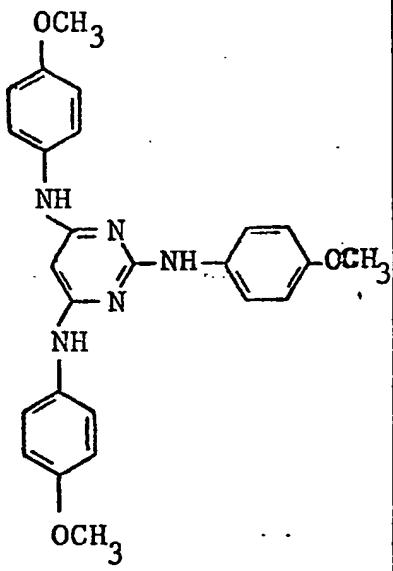
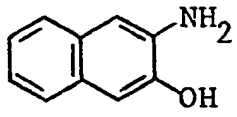
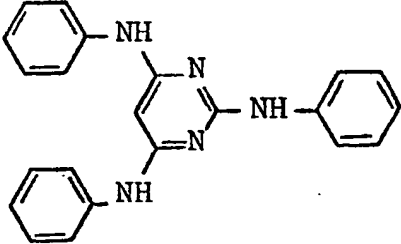
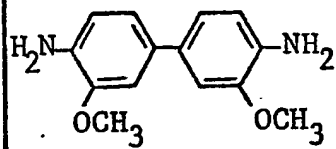
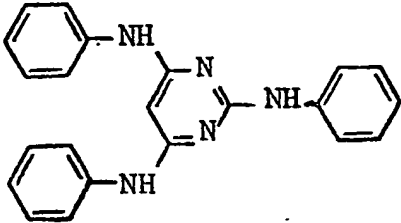
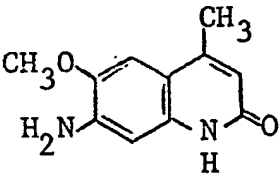
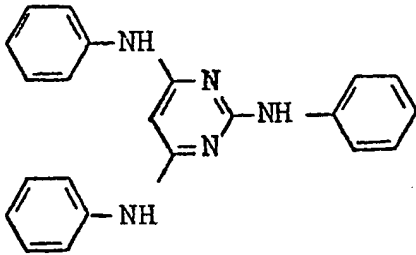
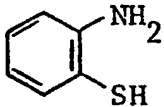
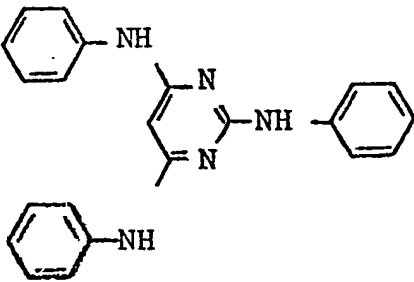
Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
22			85.9
23			90.9
24			89.1

TABELLE I

Bei- spiel	Amin	Kupplungskomponente	Aus- beute %
25			80
26			80

2611826

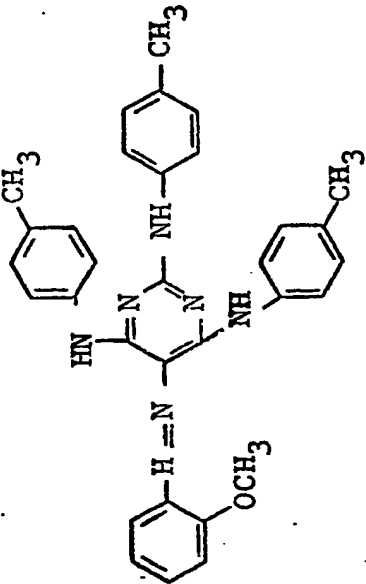
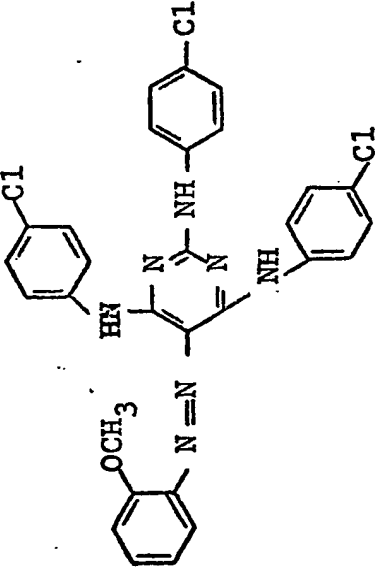
Herstellung von Metallkomplexen

Beispiele 27-51

27. 2,44 Teile des Produktes von Beispiel 1 werden in 25 Teilen Methylcellosolve gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Suspension von 1,0 Teil Kupfer-(II)-acetat-monohydrat in 25,0 Teilen Dimethylformamid zugegeben. Die erhaltene Suspension wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt, filtriert, mit Methylcellosolve und Aethanol gewaschen und bei 50-60°C getrocknet. In dieser Weise erhält man 0,7 Teile (17,0% d.Th.) eines rotvioletten Pulvers mit einem Schmelzpunkt von über 360°C.

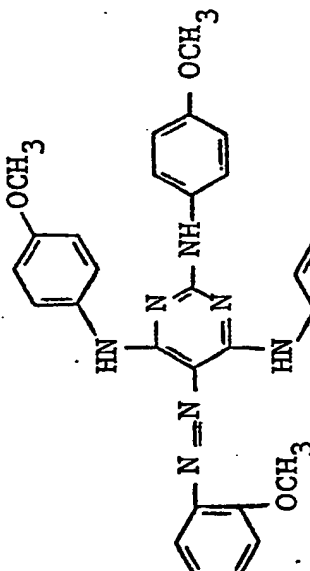
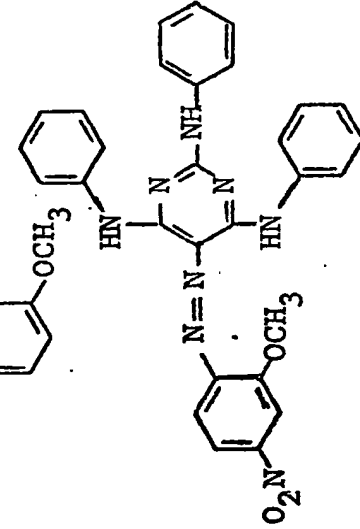
Beim Wiederholen dieses Verfahrens unter Verwendung der in der nachstehenden Tabelle II aufgeführten verschiedenen Liganden und Metallen erhält man eine Reihe von Pigmenten der Formel I.

2611826

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE %	FARBE IN EINEM LACK	LICHTTECHTHEIT IM LACK
28		Kupfer	37.4	Blaurot	Gut
29		Kupfer	51.6	Bordeaux	Gut

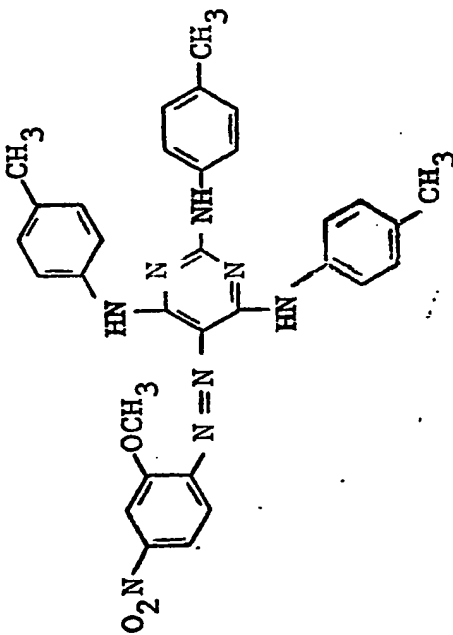
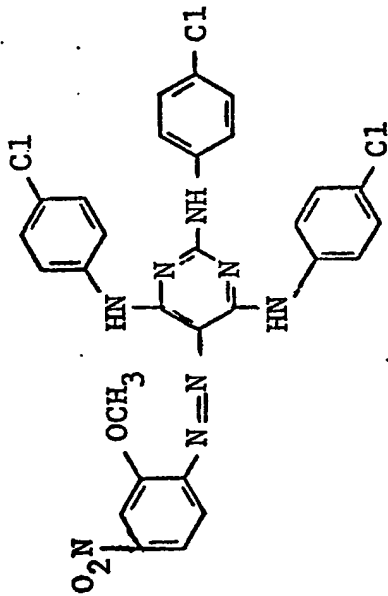
609840/1027

ORIGINAL INSPECTED

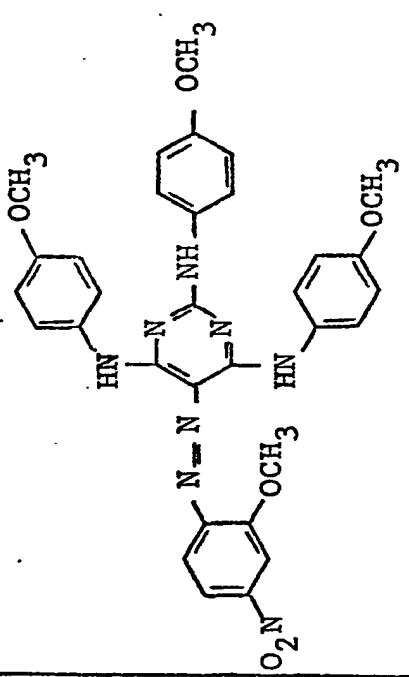
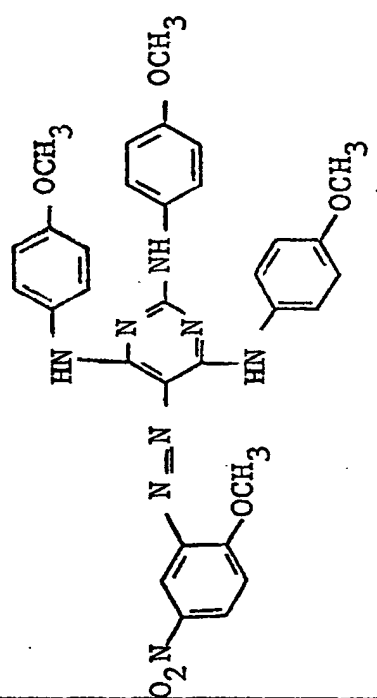
BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE %	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
30		Kupfer	83	Bordeaux	Gut
31		Kupfer	50.6	Violett	Ausgezeichnet

2611826

2611826

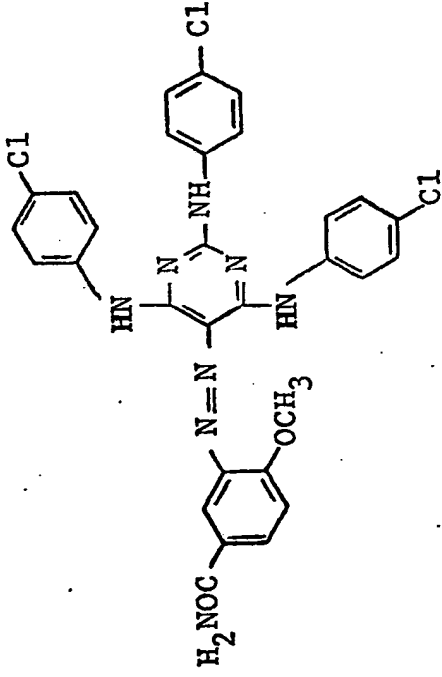
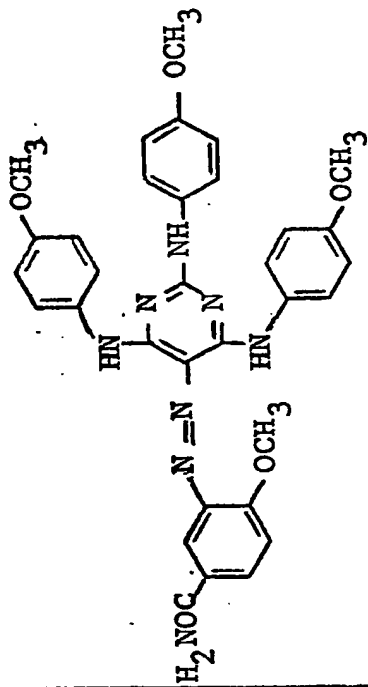
BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
32		Kupfer	66.9	Violett	Ausgezeichnet
33		Kupfer	40.2	Violett	Gut

2611826

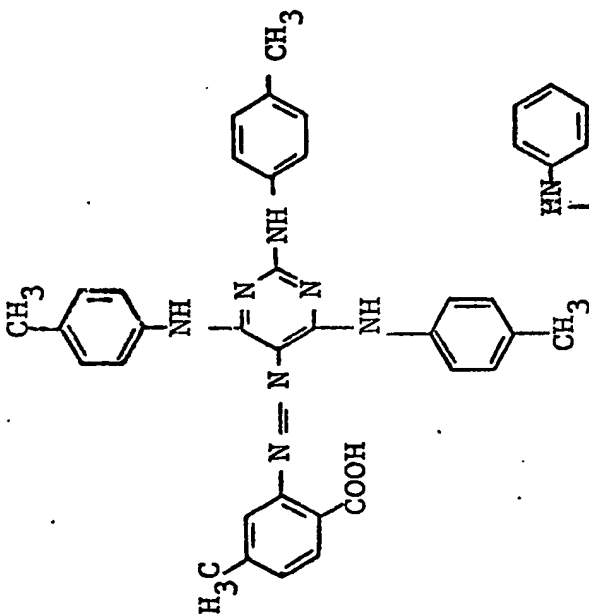
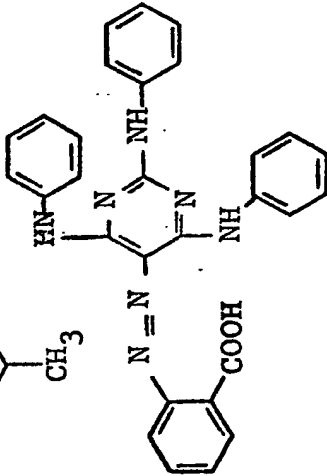
BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
34		Kupfer	63.7	Violett	Ausgezeichnet
35		Kupfer	62.5	Bordeaux	Ausgezeichnet

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM JACK	LICHTECHTHEIT IM JACK
36		Kupfer	36.3	Braunrot	Gut
37		Kupfer	30.5	Rot	Gut

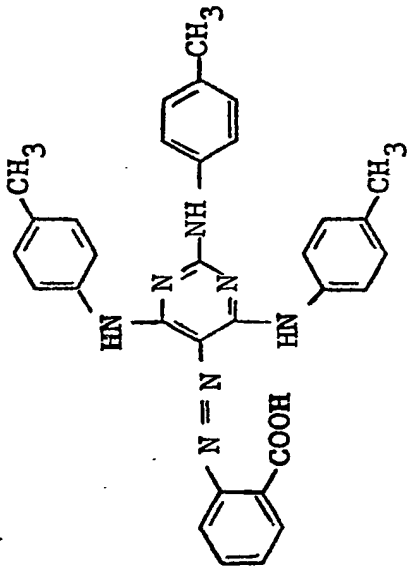
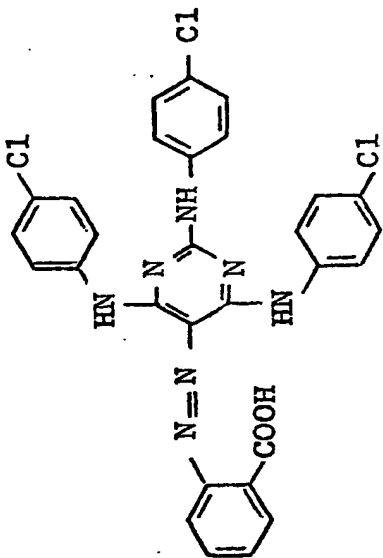
2611826

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
38		Kupfer	97.3	Rot	Gut
39		Kupfer	81.0	Rot	Gut

2611826

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	FARBE IN LICHTTECHTHEIT IM LACK
40		Kupfer	68.4	Gelbbraun	
41		Kupfer	32.8	Braun	Ausgezeichnet

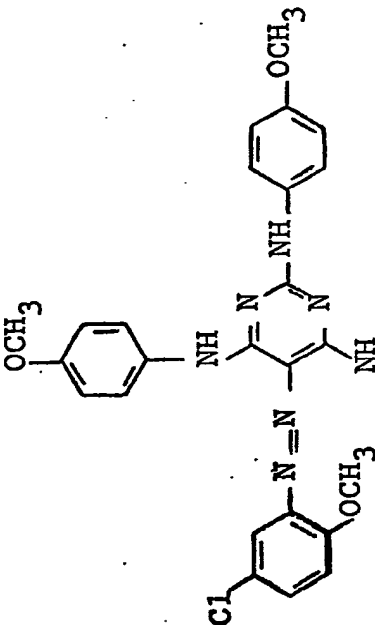
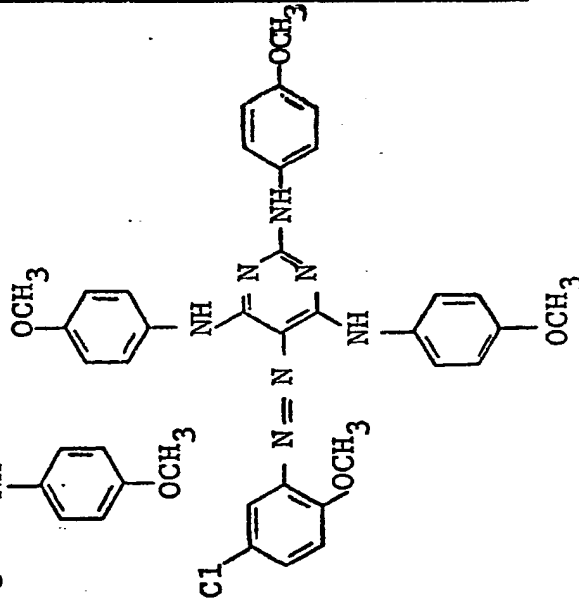
2611826

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
42		Kupfer	11.0	Orangerot	Ausgezeichnet
43		Kupfer	44.4	Gelbbraun	Gut

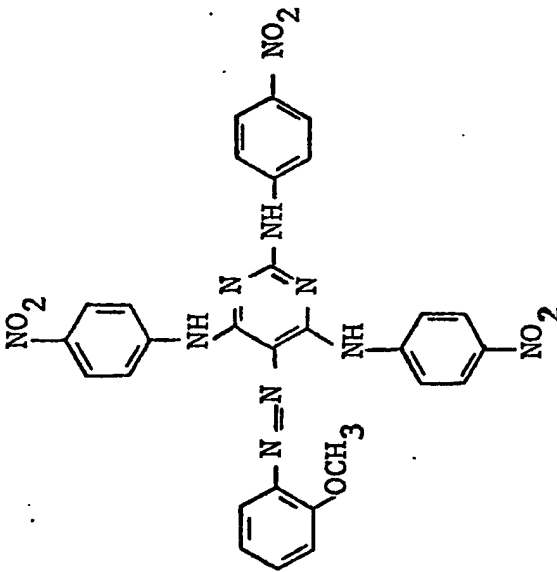
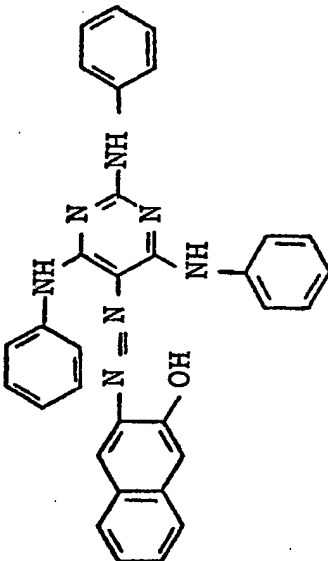
2611826

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
44		Kupfer	12.5	Gelbbraun	Ausgezeichnet
45		Kupfer	40.4	Braun	Gut

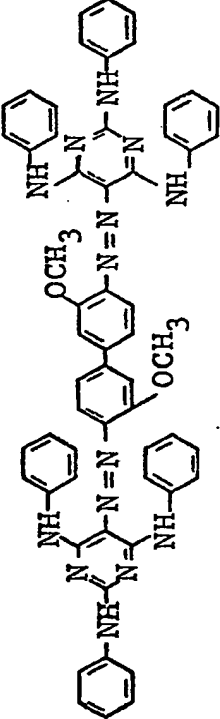
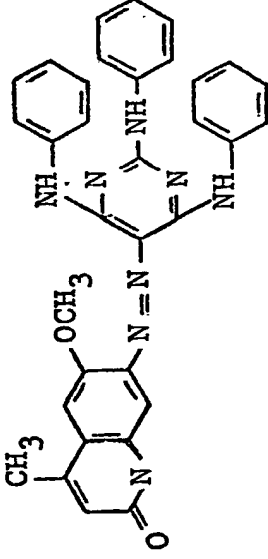
2611826

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
46		Kupfer	45.6	Bordeaux	Gut
47		Nickel	61.2	Bläulich Rot	Gut

2611826

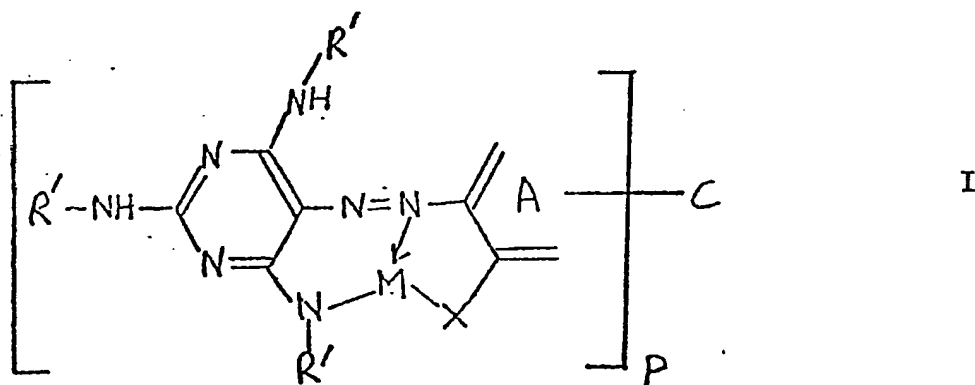
BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
48		Kupfer	56.0	Braun	Gut
49		Kupfer	45.2	Bordeaux	Gut

2611826

BEI- SPIEL	LIGAND	METALL	AUS- BEUTE	FARBE IN EINEM LACK	LICHTECHTHEIT IM LACK
50		Kupfer	62.8	Blau	Gut
	"	Zink	71.1	Violett	Mittel
51		Kupfer	67.8	Rot	Gut

Patentansprüche

1. Metallkomplex der Formel

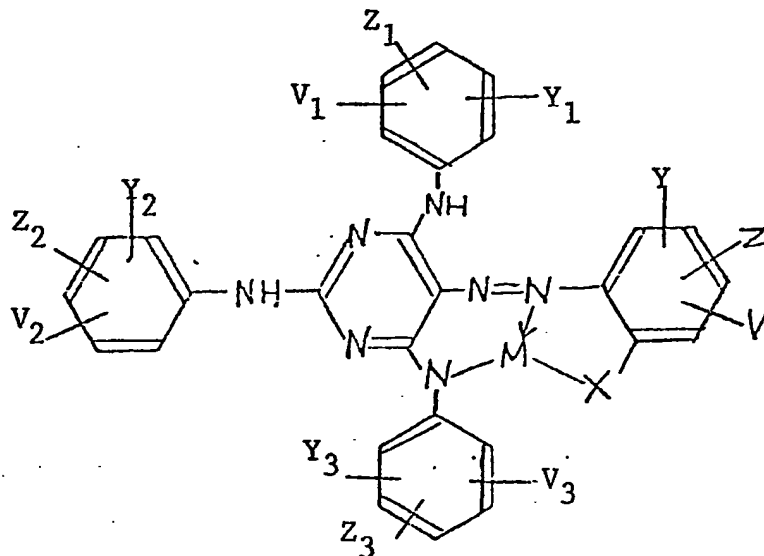


worin

- A einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder heterocyclischen Rest,
 - R^1 einen gegebenenfalls substituierten Arylrest,
 - X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Carboxygruppe,
 - p die Zahlen 1 oder 2,
- wenn $p=1$, C ein am Rest A gebundenes Wasserstoffatom und
- wenn $p=2$, C entweder eine direkte Bindung oder einen Alkylen-, Arylen- oder Aralkylen-Rest, die zwei Reste A miteinander verbinden und
- M ein Metall aus der ersten Reihe der Uebergangselemente bedeuten.

2611826

2. Metallkomplex gemäss Anspruch 1 der Formel



worin

X die vorstehende Bedeutung hat,

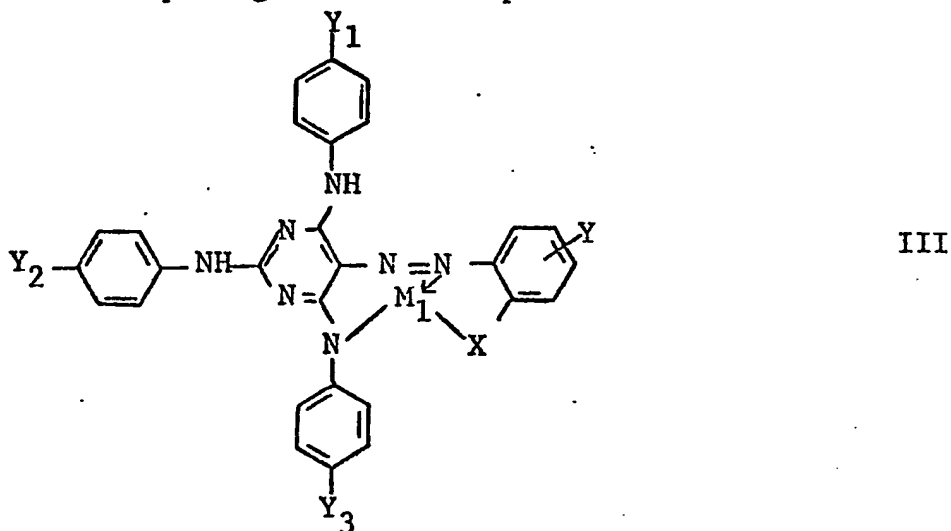
M₁ Cu oder Ni darstellt,

Y, Y₁, Y₂ und Y₃ jeweils ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Nitro- oder Trifluormethyl-, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine gegebenenfalls mit einem Chloratom, einer Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Phenyl- oder Phenoxygruppe eine Carbamoyl- oder eine Alkylcarbamoylgruppe mit 2-5 Kohlenstoffatomen,

V, V₁, V₂, V₃, Z, Z₁, Z₂ und Z₃ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

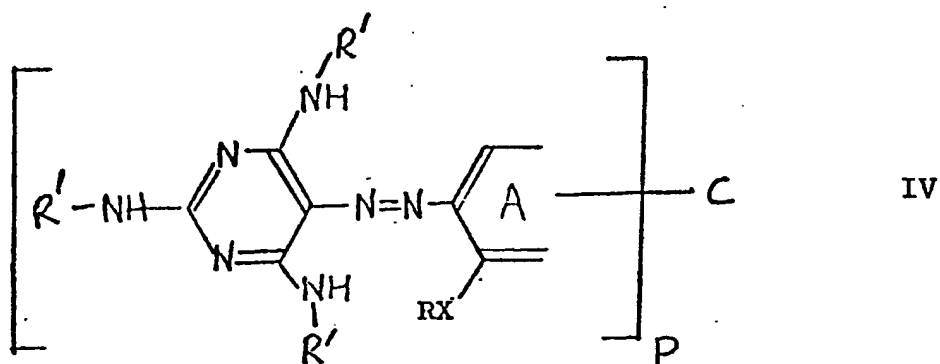
2611826

3. Metallkomplex gemäss den Ansprüchen 1 und 2 der Formel



worin X, M_1, Y, Y_1, Y_2 und Y_3 die vorstehende Bedeutung haben und Y_1, Y_2, Y_3 gleich sind.

4. Verfahren zur Herstellung eines Metallkomplexes der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



metallisiert, worin

R^1, A, X, C und p die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatom enthaltende Alkylgruppe bedeutet.

609840/1027

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallisierung der Verbindung der Formel IV direkt im Reaktionsmedium, das zur Herstellung der Verbindung der Formel IV verwendet wurde, durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel IV aus ihrer rohen Reaktionsmischung abgetrennt, von Verunreinigungen freigewaschen und vor der Metallisierung in einem Lösungsmittel suspendiert wird, das mit jeglichem zur Herstellung der Verbindung der Formel IV verwendeten Lösungsmittel identisch oder verschieden sein kann.
7. Verfahren zum Färben von hochmolekularem organischem Material, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Metallkomplexes gemäss Anspruch 1.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das hochmolekulare organische Material ein Lack, ein Anstrichmittel oder eine Druckfarbe ist.
9. Das gemäss den Ansprüchen 7 und 8 erhaltene gefärbte hochmolekulare organische Material.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.